



DE4303812

Unofficial English Abstract

Electrophoretic coating prodn. without surface defects esp. pits - by treatment with oil-in-water emulsion of insol. nonionic polymer, pref. anti-pitting agent, before cure, giving smooth surface

Publication date: 1994-05-11

Inventor(s): BOEHMERT REINER (DE); SPIEGEL GERD UWE DIPL CHEM DR (DE); RICHTER BERNHARD DIPL CHEM (DE); DIENER WOLFGANG DIPL CHEM DR (DE)

Applicant(s): HERBERTS GMBH (DE)

Application Number: DE19934303812 19930210

Priority Number(s): DE19934303812 19930210

IPC Classification: C25D13/00; C25D13/06; C09D7/06; C09D5/44; C09D167/00; C09D163/00; C09D133/04; C09D135/02; C09D109/00; C09D133/14; C09D163/10; C09D175/12; C09D17/00; C09D7/12; B01F17/00; B01F17/02; B01F17/14; B01F17/12; B01F17/42

EC Classification: B05D3/10L, B05D7/14

Abstract

In the prodn. of electrophoretic lacquer coatings free from surface defects by electrophoretic deposition on an electroconductive substrate and cure, the novelty is that the coating is treated with an oil-in-water emulsion (I) of water-insol., polymeric, non-ionic agent(s) (II) counteracting surface defects, after removal from the electrophoretic bath and before cure.

ADVANTAGE - The process is environmentally friendly. The treated coating has a smooth surface and good adhesion to subsequent coatings. The corrosion protection of the electrophoretic coating is not negatively influenced.

In an example, phosphated sheet steel was given a 15 micron thick cataphoretic coating with a lacquer contg. pitting agent; baked 15 min at 180 deg.C; given a 3 mm PVC coating; and baked 10 min at 140 deg.C. An emulsion (IA) was prep'd. by treating 311.6 pts. polyethyl vinyl ether (Mw = 1000-10000) with 150 pts. 10% aq. soln. of a nonionic emulsifier based on an ethoxy-propoxylated sorbitan ester of linolic and phthalic acid and dilution with water. If the lacquered surface was treated with a 1.0% (IA) for 15 min or 0.5% (IA) for 15 to 30 min before baking, no pits formed and the adhesion to PVC was good. Longer treatment with 1.0% or 0.5% (IA) prevented pitting but the adhesion to PVC was poor. Pitting occurred if 0.1% (IA) was used.

Data supplied by epo database



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Pat ntschrift
①0 DE 43 03 812 C 1

②1 Aktenzeichen: P 43 03 812.3-45
②2 Anmeldetag: 10. 2. 93
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 5. 94

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 25 D 13/00
C 25 D 13/06
C 09 D 7/06
C 09 D 5/44
// C 09 D 167/00,
163/00, 133/04,
135/02, 109/00,
133/14, 163/10,
175/12, 17/00, 7/12,
B 01 F 17/00, 17/02,
17/14, 17/12, 17/42

DE 43 03 812 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

⑦4 Vertreter:

Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Leifert, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 40593
Düsseldorf

⑦2 Erfinder:

Böhmert, Reiner, 5657 Haan, DE; Spiegel, Gerd Uwe,
Dipl.-Chem. Dr., 5600 Wuppertal, DE; Richter,
Bernhard, Dipl.-Chem., 5600 Wuppertal, DE; Diener,
Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 5600 Wuppertal, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

EP 2 55 727 A1
EP 1 62 640 A1

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Elektrotacklacküberzügen, die frei von Oberflächenstörungen sind und Verwendung von Oberflächenstörungen entgegenwirkenden Mitteln

⑤7 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Elektrotacklacküberzügen, die frei von Oberflächenstörungen sind, durch elektrophoretische Abscheidung eines Überzugs auf einem elektrisch leitfähigen Substrat in einem ETL-Bad und Einbrennen des erhaltenen Überzugs. Bei dem Verfahren wird der erhaltene Überzug außerhalb des Elektrotacklackbades und vor dem Einbrennen mit einer Öl-in-Wasser-Emulsion eines oder mehrerer, wasserunlöslicher, polymerer, nicht-ionischer, Oberflächenstörungen entgegenwirkender Mittel behandelt.

DE 43 03 812 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektrotacklacküberzügen, die frei von Oberflächenstörungen sind. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden unvernetzte Elektrotacklackschichten mit wäßrigen Zubereitungen von Lackadditiven vor dem anschließenden Einbrennen versehen.

Die Elektr. tacklackierung (ETL) ist ein Verfahren, um elektrisch leitende Körper gleichmäßig mit Lackschichten zu überziehen. Das Prinzip ist in der Literatur schon beschrieben und in der Praxis weitverbreitet. Bei der kathodischen Elektrotacklackierung (KTL) wird das Werkstück als Kathode an die Gleichstromquelle angeschlossen und danach wird durch den Strom der Lack auf der Substratoberfläche abgeschieden. Bei der anodischen Tacklackierung (ATL) wird das Werkstück als Anode geschaltet und dann beschichtet. Danach wird der Überzugsfilm durch Erwärmen zum Verfließen und zum chemischen Vernetzen gebracht.

Bei der Elektrotacklackierung werden die Substrate zuerst einer Vorbehandlung unterzogen und danach dem Elektrotacklackierungsprozeß zugeführt. Die Teile werden in einem Elektrotacklackbad, bestehend aus einer wäßrigen Dispersion, z. B. Suspension oder Emulsion, oder aus einer wäßrigen Lösung von einem oder mehreren Bindemitteln, die durch zumindest partielle Salzbildung mit organischen oder anorganischen Neutralisationsmitteln wasserdispersierbar gemacht werden, aus darin dispergierten Pigmenten, Füllstoffen, Additiven, Lösemitteln und üblichen Hilfsmitteln beschichtet. Danach werden die nicht fest anhaftenden Lackbestandteile von den Substraten wieder zurück in das Elektrotacklackbecken gespült. Um ein Ansteigen des Volumens des Elektrotacklackbades zu vermeiden, wird üblicherweise mit einer aus dem Überzugsbad gewonnenen Flüssigkeit, dem Ultrafiltrat (UF), gespült.

Das Ultrafiltrat wird nach bekannten Verfahren gewonnen, wie z. B. in der DE-A-22 29 677 oder der DE-A-39 01 938 beschrieben. Das Ultrafiltrat enthält dabei Wasser, niedermolekulare Bestandteile, Neutralisationsmittel, Lösemittel und gelöste Salze aus dem ETL-Bad, führt also nicht zu einer Verunreinigung des ETL-Bades mit Fremdsubstanzen.

Um möglichst glatte und störungsfreie Oberflächen des ETL-Films zu erhalten, wird als letzte Spüllösung destilliertes oder deionisiertes Wasser genommen. Damit wird vermieden, daß auf der Oberfläche des abgeschiedenen Films beim Einbrennen Verunreinigungsreste, z. B. Salze oder Neutralisationsmittel, verbleiben. Diese können die Güte der Nachfolgeschicht erheblich stören und den Korrosionsschutz negativ beeinflussen, wie der DE-A-32 01 542 zu entnehmen ist.

Ein Ziel bei der Elektrotacklackierung ist, daß mit diesem Verfahren gleichmäßige, homogene Oberflächen erhalten werden sollen. Diese Schichten decken einen Teil der vom Untergrund hervorgerufenen Fehlstellen ab. In der Praxis treten jedoch in dem eingebrannten ETL-Film häufig Oberflächenstörungen, insbesondere Krater, oder ungleichmäßige Oberflächen auf. Die Ursachen dieser Beschichtungsstörungen können in den eingesetzten Elektrotacklack-Materialien liegen, häufig zeigt sich jedoch, daß diese Störungen von in das Elektrotackbad eingeschleppten Verunreinigungen herrühren. Beispiele für Verunreinigungen aus dem Lackmaterial sind Gesteinchen aus der Bindemittelherstellung, Verunreinigungen der Pigmente, sowie Verunreinigungen, z. B. Öle oder Ablagerungen aus Geräten, die zur Herstellung der Überzugsmittel dienen. Nachträglich über die zu beschichtenden Substrate eingeschleppte Fremdsubstanzen sind z. B. Tiefziehfette, Korrosionsschutzfette, Nahtabdichtungsmaterialien, sowie Substanzen aus der Vorbehandlung.

Eine weitere Klasse von Verunreinigungen sind solche, die nach dem Abscheiden des Elektrotacklacküberzugs aus der Luft auf dem nicht vernetzten Lackfilm abgelagert werden, beispielsweise silikonhaltige Aerosole, sowie Schmiermittel aus den Transportsystemen, die zur Bewegung der zu beschichtenden Teile notwendig sind.

Diese Stoffe gelangen vor dem Einbrennen auf den Lackfilm und verursachen dann beim Einbrennen beispielsweise durch Unverträglichkeit Oberflächenstörungen, wie z. B. Krater. Eine mögliche Schädigung der Oberfläche durch diese Materialien ist nicht vorherzusehen, sondern muß durch Experiment ermittelt werden.

Diese Oberflächenstörungen verlangen aufwendige Nacharbeiten, um eine störungsfreie Oberfläche der Nachfolgeschichten zu erreichen. Um deshalb eine kontinuierliche Produktion sicherzustellen, ist es notwendig, diese Art von Oberflächenstörungen zu vermeiden. Da eine Verhinderung der vielfältigen Ursachen von Kratern nur schwer zu erreichen ist, wird in der Praxis versucht, der Bildung von Oberflächenstörungen, wie z. B. Kratern, entgegenzuwirken durch Einsatz von Additiven, wie z. B. Verlaufsmitteln oder Antikratermitteln (AKM), in Elektrotacklackbädern. Diese Vorgehensweise birgt jedoch vielfältige Nachteile:

1) Zur Erzielung einer ausreichenden Verhinderung von Oberflächenstörungen muß das Korrekturadditiv in einem relativ großen Mengenanteil im Elektrotacklackbad enthalten sein. Dieses kann sich negativ auf die Beschichtungseigenschaften des Elektrotacklackbades auswirken und zu Störungen in der Nachfolgeschichtführung führen.

2) Bei einer ungeeigneten Menge des Antikratermittels wird ein verstärktes Auftreten von Oberflächenstörungen im abgeschiedenen Elektrotacklackfilm beobachtet.

3) Ein kurzfristiger Wechsel von einem Antikrateradditiv auf ein anderes, z. B. bei sich verändernder Ursache für die Oberflächenstörungen im Elektrotacklackfilm, ist nicht möglich.

4) Das Einarbeiten des Additivs erfordert eine lange Homogenisationszeit im Elektrotacklackbad. Deshalb ist das Korrekturadditiv zur Sicherstellung eines kontinuierlichen Beschichtungsprozesses schon prophylaktisch im Elektrotacklackbad vorhanden, trotz seiner mitunter negativen Eigenschaften.

5) Es können nur solche Korrekturadditive verwendet werden, die sich in das Elektrotacklackbad einarbeiten lassen und keine Unverträglichkeiten oder Stabilitätsprobleme im Bad ergeben.

In der EP-A-0 162 640 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem unter Ausnutzung des Verteilerprinzips Additive in eine unausgehärtete ETL-Schicht eingebracht werden, indem mit ETL-Schichten versehene Substra-

te nach dem Abspülen in eine Tauchlösung eingetaucht werden, die das betreffende Additiv enthält. Das Additiv wird dabei innerhalb der ETL-Schicht absorbiert. Als Additive werden UV-Stabilisatoren, Antioxydantien, Weichmacher, Korrosionsinhibitoren, Antistatika und insbesondere Farbstoffe, jedoch keine Oberflächenverbessernden Additive verwendet. Es handelt sich jeweils um niedermolekulare Stoffe, die eine geringe Wasserlöslichkeit besitzen und in einem Lösungsmedium, welches Wasser, wassermischbare Lösemittel und ein Hydrotrop enthält, gelöst sind. Als Hydrotrop werden Salze und Harnstoffverbindungen genannt, die bewirken einen erleichterten Übergang des Farbstoffs aus der Tauchlösung in die unvernetzte ETL-Schicht im Sinne eines Aussalzeffektes. Hat der Verteilungsprozeß den gewünschten Grad erreicht, wird das Substrat abgespült und dem Einbrennprozeß unterworfen. Nachteilig ist der hohe Gehalt der wäßrigen Tauchlösungen an Lösemitteln und Hydrotrop.

In der EP-A-0 255 727 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem wäßrige Lösungen von Antikratermitteln als Spülmedien für abzuspülende ETL-beschichtete Substrate verwendet werden, danach werden die so behandelten Substrate dem Einbrennprozeß unterworfen. Die Antikratermittel müssen bestimmte Anforderungen bezüglich ihrer Löslichkeitsparameter erfüllen, diese müssen auf die Löslichkeitsparameter der ETL-Bindemittel und der kraterverursachenden Substanzen abgestimmt sein. Dazu müssen die kraterverursachenden Substanzen bekannt sein, was in der Praxis im allgemeinen nicht der Fall ist. Als Antikratermittel werden wasserverdünnbare Harze beschrieben, deren Wasserverdünnbarkeit auf ihren Gehalt an kovalent eingebundenen ionischen Gruppen zurückzuführen ist. Es wird beschrieben, daß mit Basen neutralisierte Carboxylgruppen enthaltende Harze im Falle anodisch abgeschiedener Lackschichten und dementsprechend mit Säuren neutralisierte Amingruppen enthaltende Harze zur Behandlung kathodisch abgeschiedener Lackschichten eingesetzt werden. Um eine ausreichende Antikraterwirkung zu erzielen, müssen die wäßrigen Lösungen bevorzugt Konzentrationen von 0,05 bis 5 Gew.-% an wasserverdünnbarem Antikratermittel aufweisen. In den Beispielen sind Konzentrationen von 5 Gew.-% beschrieben. Dies führt zu einer hohen Kontaminierung der ETL-Schicht mit Neutralisationsmittel bzw. Ionen, deren nachteilige Wirkung schon vorstehend erwähnt wurde. Gerade dies wird beim Elektrotauchlackierprozeß bewußt vermieden, da Neutralisationsmittel bei der Abscheidung im Elektrotauchlackbad verbleiben und die abgeschiedenen Lackschichten ihre ionische Ladung verlieren.

Es bestand die Aufgabe, ein umweltfreundliches Verfahren zu schaffen, das es gestattet, von Oberflächenstörungen freie ETL-Überzugsschichten zu erzeugen, die gute Haftung zu Nachfolgeüberzugsschichten vermitteln können und eine gute Oberflächenglätte besitzen. Insbesondere soll das Verfahren erlauben, flexibel auf das Auftreten von Oberflächenstörungen, wie z. B. kraterbewirkende Substanzen, im Elektrotauchlack zu reagieren. Weiterhin soll der Korrosionsschutz der hergestellten ETL-Überzüge nicht negativ beeinträchtigt sein.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren, bei dem mit feuchten, nicht vernetzten ETL-Überzügen durch übliche elektrophoretische Abscheidung versehene Substrate vor dem Einbrennen in Kontakt mit einer o/w-Emulsion (Öl-in-Wasser-Emulsion) von wasserunlöslichen, polymeren, nichtionischen, der Entstehung von Oberflächenstörungen entgegenwirkenden Substanzen gebracht werden.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Elektrotauchlacküberzügen, die frei von Oberflächenstörungen sind, durch elektrophoretische Abscheidung eines Überzugs auf einem elektrisch leitfähigen Substrat in einem Elektrotauchlack-Bad und Einbrennen des erhaltenen Überzugs, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den erhaltenen Überzug außerhalb des Elektrotauchlack-Bades vor dem Einbrennen mit einer Öl-in-Wasser-Emulsion eines oder mehrerer, wasserunlöslicher, polymerer, nicht-ionischer, Oberflächenstörungen entgegenwirkender Mittel, behandelt.

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bildet die Verwendung derartiger Mittel zur Nachbehandlung von elektrophoretisch abgeschiedenen Überzugsmitteln, vor dem Einbrennen.

Erfindungsgemäß werden die wasserunlöslichen, polymeren, nicht-ionischen, Oberflächenstörungen entgegenwirkenden Mittel an der Oberfläche der unvernetzten ETL-Überzugsschicht durch stromlose Abscheidung absorbiert.

Eine ausreichende Wirkung gegen das Auftreten von Oberflächenstörungen wie z. B. Kratern, ergibt sich, wenn das erfindungsgemäße Verfahren so geführt wird, daß pro Quadratmeter (m^2) der Oberfläche der unvernetzten ETL-Schicht 0,05 bis 5 g, bevorzugt unter 2 g der Wirksubstanz adsorbiert werden. Werden Werte von 0,05 g/m^2 unterschritten, ist keine ausreichende Antikraterwirkung gegeben.

Die Menge an adsorbierter Wirksubstanz, z. B. ein Antikratermittel, kann im wesentlichen durch zwei Verfahrensparameter gesteuert werden. So sind bei gegebenem Antikratermittel dessen Konzentration in der o/w-Emulsion und die Kontaktzeit zwischen der o/w-Emulsion und der zu behandelnden unvernetzten ETL-Überzugsschicht zur Steuerung der adsorbierten Menge von entscheidender Bedeutung. Je höher die Konzentration der o/w-Emulsion und je länger die Kontaktzeit gewählt wird, desto mehr Antikratermittel kann auf der Oberfläche der unvernetzten Elektrotauchlacküberzugsschicht abgeschieden werden. Die Konzentration in der Ölphase in der o/w-Emulsion beträgt beispielsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% der gesamten o/w-Emulsion. Die Kontaktzeit kann über einen weiten Bereich variiert werden. Praxisgerechte Kontaktzeiten liegen beispielsweise bei 1 Sekunde bis 10 Minuten, bevorzugt bei 10 bis 120 Sekunden. Die Konzentration der erfindungsgemäß eingesetzten o/w-Emulsion und die Kontaktzeit können aufeinander abgestimmt werden, so daß die gewünschte Menge an Antikratermittel an der Oberfläche der unvernetzten Elektrotauchlacksschicht adsorbiert wird.

Die o/w-Emulsion kann auf verschiedene Art und Weise aufgebracht werden. So kann das Substrat durch ein mit der Emulsion gefülltes Becken geführt werden. Nach dem Austauchen tropft die überschüssige Emulsion vom gleichmäßig benetzten Substrat ab und läuft zurück in das Becken. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß die Emulsion über geeignete Aggregate auf das Substrat gesprüht oder darüber gespült wird. Die überschüssige Emulsion tropft ab und kann gesammelt und zurückgeführt werden. Ist die o/w-Emulsion unter Verwendung neutralisierter Harze als Emulgator hergestellt worden, so kann das Antikratermittel auch auf elektropho-

retischem Wege aufgebracht werden. Durch die Auswahl des Verfahrens kann sichergestellt werden, daß die komplette Oberfläche mit der Emulsion in Kontakt kommt. Es ist dabei auch möglich, bestimmte Teile des Substrats, z. B. Hohlräume, von der nachträglichen Behandlung mit der o/w-Emulsion, auszuschließen.

Die bei diesen Verfahren nicht auf dem Substrat haftenden Flüssigkeiten können gesammelt und wieder der Emulsion zugeführt werden. Sie sollen nicht in Kontakt mit dem ETL-Bad gelangen. Das Sammeln kann einerseits durch direktes Zurückführen geschehen oder aber die Flüssigkeit kann aufbereitet, z. B. durch Filtrieren, Behandeln mit Ionenaustauschern oder Ultrafiltration, und danach mit einer Emulsion vermischt werden. Zusätzlich kann die Emulsion kontinuierlich oder diskontinuierlich mit einem Nachfüllkonzentrat versetzt werden, um eine konstante Zusammensetzung der Emulsion sicherzustellen. Das kann bei Wahl geeigneter Meßgrößen auch automatisch durchgeführt werden. Beispielsweise können Leitfähigkeit, pH-Wert, Festkörper oder bestimmte Ionenkonzentrationen als Meßgröße verwendet werden.

Nach erfindungsgemäß erfolgter Adsorption des Antikratermittels auf der Oberfläche der unvernetzten Elektrottauchlacküberzugsschicht kann das Substrat, falls gewünscht, bevorzugt mit deionisiertem Wasser abgespült werden und danach wird die Elektrottauchlacksschicht bei erhöhter Temperatur vernetzt und gegebenenfalls in üblicher Weise weiterverarbeitet. Die Weiterverarbeitung kann aber auch so geschehen, daß weitere Beschichtungen in einem Naß-in-Naß-Verfahren aufgetragen und gemeinsam mit der Elektrottauchlacksschicht vernetzt werden. Dies kann nach einer Ablüftpphase geschehen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten o/w-Emulsionen enthalten in der Ölphase oberflächenverbessernde Mittel, insbesondere Antikratermittel. Als Antikratermittel sind alle üblichen Antikratermittel geeignet, die wasserunlöslich und frei von ionischen Gruppen sind, sowie Polymere darstellen. Dabei besitzen die Polymeren, welche unter Zuhilfenahme von Emulgatoren in eine erfindungsgemäß verwendbare o/w-Emulsion überführt werden, gewichtsmittlere Molmassen (Mw) von 500 bis 100 000.

Dabei ist es nicht notwendig, daß diese Substanzen als Additive für das Elektrottauchlackierverfahren geeignet sind. So können z. B. auch Substanzen eingesetzt werden, die beim Elektrottauchlackierprozeß auf dem Substrat nicht mitabgeschieden werden. Ebenso können Substanzen eingesetzt werden, die nicht mit dem Elektrottauchlackmaterial stabil dispergierbar sind. Ebenso können Substanzen eingesetzt werden, die mit dem wäßrigen Badmaterial unverträglich sind.

Die o/w-Emulsion des Antikratermittels enthält Wasser als Hauptbestandteil, gegebenenfalls können geringe Anteile an organischen Lösemitteln vorhanden sein. Dabei können die Antikratermittel zusammen mit wasserdispergierbaren Bindemitteln emulgiert werden oder sie können mit Hilfe geeigneter Emulgatoren in eine Emulsion überführt werden. Gegebenenfalls kann die Bildung einer o/w-Emulsion dadurch unterstützt werden, daß das Antikratermittel selbst hydrophile, die Emulgierbarkeit unterstützende Gruppen enthält.

Das Antikratermittel wird aus der o/w-Emulsion abgeschieden. Da nur geringe Mengen notwendig sind, ist es günstig, wenn die Viskosität der Emulsion so niedrig ist, daß sich nach dem Austauchen bzw. Besprühen oder Spülen des Substrates nur eine dünne Schicht ausbildet und überschüssiges Material schnell abtropft. Wasser und gegebenenfalls eingesetzte Additive zur Erleichterung der Emulgierbarkeit sollen mit dem ET-Überzugsmittel und dem Nachfolgeüberzugsmittel verträglich sein.

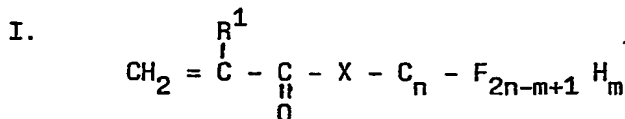
Beispiele zur Herstellung von erfindungsgemäß einsetzbaren o/w-Emulsionen geeignete wasserunlösliche Antikratermittel sind insbesondere Polyalkylvinylether, (Meth)acrylpolymeren oder Copolymeren davon, fluorhaltige Copolymeren, sowie neutrale Polyester mit beta-Hydroxyalkylestergruppen im Molekül. Die wasserunlöslichen Antikratermittel können allein oder im Gemisch eingesetzt werden und sie können funktionelle Gruppen wie z. B. Hydroxylgruppen im Molekül enthalten. Die funktionellen Gruppen sollen jedoch bevorzugt keine ionischen oder in ionischen Gruppen durch Neutralisation überführbare Gruppen sein.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einsetzbaren Antikratermittel auf Basis von Polyalkylvinylethern sind Polymere von Alkylvinylethern mit einem Alkylrest von 2 bis 5 C-Atomen. Es sind Homopolymere oder Copolymeren aus verschiedenen Alkylvinylethermonomeren. Außerdem können Copolymeren mit bis zu 25% Comonomeranteil eingesetzt werden. Als Comonomere sind beispielsweise olefinisch ungesättigte Monomere geeignet, die mit den Alkylvinylethern copolymerisierbar sind und bevorzugt keine funktionellen, insbesondere keine wasserlöslich machenden, Gruppen enthalten. Es sind beispielsweise Styrol, Alkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate, wobei die Alkylreste z. B. C₁—C₆-Alkylreste sind. Das Gewichtsmittel der Molmasse der erhaltenen Polymeren und Copolymeren liegt bevorzugt zwischen 500 bis 10 000. Die verwendeten Polyalkylvinylether weisen bevorzugt keine seitenständigen Gruppen auf. Sie sind nicht wasserlöslich.

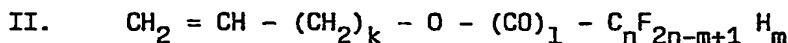
Erfindungsgemäß bevorzugte einsetzbare fluorhaltige Copolymeren werden z. B. in der noch nicht veröffentlichten P 42 30 404 beschrieben. Es handelt sich um Copolymeren mit einem Fluorgehalt von 0,1 bis 5 Gew.-% und bevorzugt einer gewichtsmittleren Molmasse (Mw) von 2000 bis 100 000, die im wesentlichen frei von sauren oder anionischen Gruppen sind. Die Fluor enthaltenden Copolymeren sind erhältlich durch radikalische Polymerisation mindestens eines Fluor enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einem damit radikalisch copolymerisierbaren Monomeren. Die Anteile der Fluor enthaltenden Monomeren werden so gewählt, daß der gewünschte Fluorgehalt erzielt wird. Die radikalische Polymerisation kann unter üblichen Bedingungen erfolgen, wie sie beispielsweise für die nachfolgend beschriebene bevorzugte Copolymerisation der Komponente a) und b) beschrieben werden.

Bevorzugte Fluor enthaltende Copolymeren sind erhältlich durch radikalische Polymerisation von

a) mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung ausgewählt aus solchen der allgemeinen Formel



und



worin $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 ,

$\text{X} = \text{O}$ oder NR^2 ,

$\text{R}^2 = \text{H}$ oder $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -Alkyl,

$n = 2$ bis 20 ,

$m = 0$ bis $2n$,

und k und l gleich oder verschieden sind und 0 oder 1 bedeuten,

und

b) mindestens einem von ionischen Gruppen bzw. in ionische Gruppen überführbaren Gruppen im wesentlichen freien mit den Verbindungen a) radikalisch copolymerisierbaren Monomeren.

Es hat sich gezeigt, daß es günstig ist, wenn die Copolymeren einen Fluorgehalt von $0,1$ bis 5 Gew.-%, bevorzugt unter 2 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1 Gew.-% und bevorzugt ein Gewichtsprozent der Molmasse (M_w) von 2000 bis $100\,000$, besonders bevorzugt von 5000 bis $40\,000$ aufweisen.

Die Copolymere sollen keine oder zumindest im wesentlichen keine ionischen oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten aufweisen. Sie können gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen tragen, wie z. B. $-\text{OH}$.

Wie vorstehend erwähnt, können gemäß einer bevorzugten Ausführungsform die erfindungsgemäß eingesetzten Fluor enthaltenden Copolymeren hergestellt werden aus olefinisch ungesättigten Verbindungen der Gruppen a) und b).

Beispiele für fluorhaltige olefinisch ungesättigte Monomere der unter die Gruppe a) fallenden allgemeinen Formel I sind Ester oder gegebenenfalls N-Alkyl-substituierte Amide der (Meth)acrylsäure mit linearen oder verzweigten teil- oder perfluorierten Alkylresten der Formel $-\text{C}_n \text{F}_{2n-m+1} \text{H}_m$. Dabei bedeutet "(Meth)acryl" im folgenden "Methacryl" und/oder "Acryl".

n ist eine Zahl von 2 bis 20 , m nimmt Werte von 0 bis 20 an. Beispiele für olefinisch ungesättigte Monomere vom Typ der allgemeinen Formel I sind 1,1,2,3,3,3-Hexa-fluorpropyl(meth)acrylat, 2,2,3,3-Tetra-fluorpropyl(meth)acrylat, 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorpropyl(meth)acrylat, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluorheptyl(meth)acrylat, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl(meth)acrylat, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutyl(meth)acrylat, 2,2,2-Trifluorethyl(meth)acrylat, Trifluoroctyl(meth)acrylat, Hexadecafluornonyl(meth)acrylat, Hexafluorisopropyl(meth)acrylat, 2,2,3, 4,4,4-Hexafluorbutyl(meth)acrylat, 2-Perfluoralkylethyl(meth)acrylat, wie z. B. 2-Perfluoroctylethyl(meth)acrylat, sowie Gemische davon.

Beispiele für fluorhaltige olefinisch ungesättigte Monomere der unter die Gruppe a) fallenden allgemeinen Formel II sind Vinylether oder Allylether teil- oder perfluorierte Alkohole mit linearen oder verzweigten Alkylresten oder Vinylester oder Allylester teil- oder perfluorierter Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkylresten der Formel $-\text{C}_n \text{F}_{2n-m+1} \text{H}_m$, n und m wie oben beschrieben. Beispiele für olefinisch ungesättigte Vinyl- und Allylether vom Typ der allgemeinen Formel II sind 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropylvinyl- und -allylether, 2,2,2-Trifluorethylvinyl- und -allylether, Trifluor-octylvinyl- und -allylether, 2,2,3,3-Tetra-fluorpropylvinyl- und -allylether, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylvinyl- und -allylether, 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorpropylvinyl- und -allylether, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutylvinyl- und -allylether, Hexadecafluornonyl-vinyl- und -allylether, Hexafluorisopropylvinyl- und -allylether, 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylvinyl- und -allylether, 2-Perfluoralkylethylvinyl- und -allylether, wie z. B. 2-Perfluoroctylethylvinyl- und -allylether, und Gemische davon.

Beispiele für olefinisch ungesättigte Allyl- und Vinylester vom Typ der allgemeinen Formel II sind Allyl- und Vinyl-5-H-octafluorpentanoat, Allyl- und Vinyl-7-H-dodecafluorheptanoat, Allyl- und Vinyl-3,3,4,4-tetrafluorbutyrat, Allyl- und Vinyl-3,3,4,4,5,5,6,6-octafluorhexanoat, Allyl- und Vinyl-3,3,4,4,4-pentafluorbutyrat, Allyl- und Vinyl-3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorhexanoat, Perfluoralkylcarbonsäureallyl- und -vinylester wie z. B. Allyl- und Vinyl-heptafluorbutyrat, Allyl- und Vinyltridecafluorheptanoat, Allyl- und Vinylpentadecafluoroctoat, und Gemische davon.

Die fluorhaltigen olefinisch ungesättigten Monomere werden allein oder im Gemisch in einer solchen Mengen bei der Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren fluorhaltigen Copolymere eingesetzt, daß im Copolymer ein Fluorgehalt von $0,1$ bis 5 Gew.-%, bevorzugt unter 2 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1 Gew.-%, resultiert.

Als mit Verbindungen a) radikalisch copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere b) können im Prinzip alle bekannten olefinisch gesättigten Monomere alleine oder im Gemisch eingesetzt werden, die keine ionischen oder durch Neutralisation in ionische Gruppen überführbare Gruppen tragen.

Bevorzugt tragen die Monomeren vom Typ b) keine funktionellen Gruppen. Es handelt sich beispielsweise um Vinylverbindungen, wie z. B. Styrol, Vinyltoluol, Vinylacetat, alpha-Methylstyrol oder bevorzugt um (Meth)acrylsäureester aliphatischer Alkohole, wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Bu-

tyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat. Bevorzugt werden die Acrylate mit Alkylresten zwischen C₃ und C₆ eingesetzt.

Durch Verwendung funktionalisierter Monomere können gegebenenfalls Substituenten in die Copolymeren eingebaut werden, z. B. können Hydroxyl-, Nitril- oder Amidgruppen eingeführt werden. Wesentlich ist, daß die

olefinisch ungesättigten Monomeren b) keine ionischen Gruppen tragen.

Die erfindungsgemäß als Mittel zur Oberflächenverbesserung einsetzbaren Polymerisate und Copolymerisate werden durch Polymerisation bzw. Copolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren (beispielsweise der olefinisch ungesättigten Monomeren der Gruppen a) und b)) hergestellt, wobei in üblicher Weise radikalisch initiiert und gegebenenfalls in organischer Lösung gearbeitet werden kann. Als Initiatoren können übliche dem Fachmann geläufige thermisch spaltbare Radikalinitiatoren eingesetzt werden. Beispiele für verwendbare Radikalinitiatoren sind Peroxide wie Dialkylperoxide, z. B. Di-tert-butylperoxid; Diacylperoxide, z. B. Dibenzoylperoxid; Peroxodicarbonate, z. B. Di-sec-butyl-peroxodicarbonat; Peroxidester, z. B. 2-Ethyl-hexansäure-tert-butyl-perester; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid; Ketonperoxide, wie Methylethylketonperoxid. Beispiele für weitere verwendbare Radikalinitiatoren sind Azoverbindungen wie Azodinitrile, z. B. Azobisisobutyronitril und die entsprechenden substituierten Verbindungen. Als Lösemittel können organische Lösemittel einzeln oder im Gemisch, z. B. Toluol, Xylol, Cyclohexan oder bevorzugt wasserverdünnbare organische Lösemittel wie z. B. Butoxyethanol, Methoxypropanol, Isopropanol, Butanol, Dipropylenglykoldimethylether verwendet werden. Die Copolymerlösungen können vor dem erfindungsgemäßen Einsatz z. B. durch Vakuumdestillation von Lösemitteln befreit werden. Die Reaktionstemperaturen liegen beispielsweise in der Größenordnung von 80 bis 200°C, bevorzugt von 100 bis 160°C.

Werden so beispielsweise aus den Monomeren a) und b) Copolymere hergestellt, so stellen diese hochviskose Flüssigkeiten dar und weisen eine gewichtsmittlere Molmasse (Mw) von bevorzugt 2000 bis 100 000 auf, besonders bevorzugt liegt sie bei 5000 bis 40 000.

Als Beispiel für erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare neutrale Polyester mit beta-Hydroxyalkylestergruppen im Molekül seien Polyester genannt, wie sie z. B. in der EP-A-461 566 beschrieben sind. Es handelt sich um im wesentlichen säurefreie Polyester mit seiten- oder endständigen beta-Hydroxyalkylestergruppen. Es sind Ester von beispielsweise aromatischen Polycarbonsäuren, wie beispielsweise Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure oder Gemischen davon. Diese werden mit Polyolen, z. B. Diolen und/oder Triolen, wie z. B. Ethylenglykol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit kondensiert. Die Carboxylgruppen der erhaltenen Kondensationsprodukte werden dann mit gegebenenfalls substituierten 1,2-Glykolen unter Bildung von beta-Hydroxyalkylverbindungen umgesetzt. Die 1,2-Glykole können z. B. mit gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, Ether-, Ester- oder Amidgruppen substituiert sein. Weiter ist auch eine Hydroxyalkylesterbildung möglich, wenn die Carboxylgruppen mit substituierten Glycidylverbindungen, wie z. B. Glycidethern oder Glycidylestern, umgesetzt werden.

Die erhaltenen Polyester enthalten bevorzugt mehr als drei beta-Hydroxyalkylestergruppen pro Molekül und haben bevorzugt ein Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) von 1000 bis 10 000, bevorzugt von 1500 bis 5000. Die erfindungsgemäß eingesetzten im wesentlichen säurefreien Polyester mit seiten- oder endständigen beta-Hydroxyalkylestergruppen können hergestellt werden, wie beispielsweise in EP-A-0 012 463 beschrieben. Die dort beschriebenen Verbindungen stellen auch Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Polyester dar.

Die erfindungsgemäß geeigneten Antikraterrmittel werden als o/w-Emulsion eingesetzt. Sie können als o/w-Emulsion bei der Herstellung z. B. durch Emulsionspolymerisation anfallen oder sie werden unter Zuhilfenahme von Emulgatoren in eine o/w-Emulsion überführt. Als Emulgatoren werden anionische oder kationische und/oder bevorzugt nicht-ionische Emulgatoren verwendet. Werden unter Zuhilfenahme anionischer Emulgatoren hergestellte o/w-Emulsionen von Antikraterrmitteln erfindungsgemäß eingesetzt, so geschieht dies bevorzugt an mit unvernnetzten anodischen Tauchlack (ATL)-Schichten versehenen Substraten, umgekehrt werden unter Zuhilfenahme von kationischen Emulgatoren hergestellte o/w-Emulsionen erfindungsgemäß bevorzugt zur Behandlung von mit unvernnetzten kathodischen Tauchlack (KTL)-Schichten versehenen Substraten eingesetzt. Die Emulgatoren können auch in Kombination eingesetzt werden, wobei darauf zu achten ist, daß kationische Emulgatoren nicht mit anionischen Emulgatoren zu kombinieren sind.

Beispiele für verwendbare anionische Emulgatoren sind handelsübliche Emulgatoren, wie Alkyl- oder Aralkylsulfate, Alkyl- oder Aralkylsulfonate, Alkyl- oder Aralkylphosphate, Alkyl- oder Aralkylcarboxylate. Sie liegen bevorzugt als Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalz vor. Beispiele sind Natriumlaurylsulfat und -sulfonat, Ammoniumdodecylbenzolsulfat und -sulfonat. Diese anionischen Emulgatoren können auch alkoxyliert, bevorzugt ethoxyliert und/oder propoxyliert sein. Es können jedoch bevorzugt auch anionische Gruppen enthaltende wasserverdünnbare Bindemittel, bevorzugt in anodisch abscheidbaren Tauchlacken einsetzbare Bindemittel oder bevorzugt ATL-Pasteharze als anionische polymere Emulgatoren eingesetzt werden.

Beispiele für verwendbare kationische Emulgatoren sind handelsübliche Emulgatoren, wie Aminsälsalze. Sie können als Carboxylate, wie z. B. als Acetate oder Oleate oder bevorzugt in Form ihrer anorganischen Salze, wie z. B. als Chloride oder Sulfate vorliegen und sie können sich von primären, sekundären oder tertiären Aminen ableiten. Diese kationischen Emulgatoren können an der NH-Gruppe — sofern im Molekül vorhanden — alkoxyliert, bevorzugt ethoxyliert und/oder propoxyliert sein. Beispiele sind Stearylammmoniumchlorid, Oleylammmoniumchlorid, Benzyltriethylammmoniumchlorid, Distearyl dimethylammmoniumchlorid, Benzylstearyl dimethylammmoniumchlorid. Es können jedoch bevorzugt auch kationische Gruppen oder in kationische Gruppen überführbare Gruppen enthaltende wasserverdünnbare Bindemittel, bevorzugt in kathodisch abscheidbaren Tauchlacken einsetzbare Bindemittel oder bevorzugt KTL-Pasteharze als kationische polymere Emulgatoren eingesetzt werden. Beispiele dafür sind Aminoepoxidharze oder Aminoacrylatharze, die primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Aminogruppen im Molekül enthalten. Die Molmasse dieser Harze liegt bevorzugt bei 300 bis 5000, besonders bevorzugt bei 500 bis 3000. Beispiele für in kathodisch abscheidbaren Tauchlacken einsetzbare

Pastenharze sind z. B. in den EP-A-0 183 025 und EP-A-0 469 497 beschrieben.

Beispiele für die bevorzugten nicht-ionischen, linear oder bevorzugt verzweigt aufgebauten Emulgatoren sind die handelsüblichen Polyoxyalkylenether, wie z. B. Alkyl- und Aralkylpolyether. Beispiele dafür sind Alkylphenolalkoxylate, Fettalkoholalkoxylate, Alkoxylate mehrwertiger Alkohole. Weitere Beispiele für handelsübliche, geeignete nicht-ionische Emulgatoren sind solche auf Basis alkoxylierter Sorbitanfettsäureester und deren Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte. Bevorzugtes Alkoxylierungsmittel ist jeweils Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

Werden bei der Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren o/w-Emulsionen Emulgatoren verwendet, so erfolgt die Herstellung durch Vermischen mindestens eines Antikratermittels mit mindestens einem Emulgator und Überführung der Mischung in die Wasserphase durch Zugabe von Wasser. Werden vorstehend genannte wasserverdünnbare Bindemittel als ionische Emulgatoren eingesetzt, so wird das wasserfreie Bindemittel mit dem Antikratermittel vermischt, die Mischung durch Zugabe von Base im Falle anionischer Harze oder durch Zugabe von Säure im Falle kationischer Harze neutralisiert und danach durch Zugabe von Wasser die o/w-Emulsion hergestellt. Es wird soviel Neutralisationsmittel verwendet, daß eine ausreichende Emulgatorwirkung erzielt wird. Bevorzugt wird nur teilneutralisiert. Die Zugabe von Wasser geschieht unter intensivem Vermischen. Geeignete Einrichtungen dafür sind Mischaggregare wie z. B. Flügelrührer, mit Zahnscheiben versehene Rührer, statische Mischer, Rotor-Stator-Mischer, Ultraschallhomogenisatoren, Hochdruckhomogenisatoren. Auch durch Eindüsung der Mischung aus Emulgator und Antikratermittel in Wasser kann ein intensives Vermischen erreicht werden. Das Vermischen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Mischverhältnisse in der Ölphase der erfindungsgemäß einsetzbaren o/w-Emulsion betragen von 1 Teil Emulgator : 1 Teil nicht-ionischen Antikratermittels bis zu 1 Teil Emulgator : 200 Teilen nicht-ionischen Antikratermittels, bevorzugt von 1 Teil Emulgator : 2 Teile nicht-ionischen Antikratermittels bis zu 1 Teil Emulgator : 50 Teile nicht-ionischen Antikratermittels, wobei sich die Teile auf das Gewicht beziehen.

Die Ölphasen der o/w-Emulsionen der Antikratermittel machen 0,01 bis 5 Gew.-% der Emulsionen aus, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%. Die Emulsionen sind stabil.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren o/w-Emulsionen können geringe Anteile wasservermischbarer organischer Lösemittel enthalten, wie z. B. Alkohole, Glykolether oder Glykole. Bevorzugt liegt der Lösemittelanteil unter 1 Gew.-%. Lösemittelfreie o/w-Emulsionen sind bevorzugt.

Die o/w-Emulsionen können Schutzkolloide enthalten, die einer sterischen Stabilisierung der Emulsionströpfchen dienen können.

Zur Herstellung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit den o/w-Emulsionen von Antikratermitteln vor dem Einbrennen in Kontakt zu bringenden feuchten, nicht vernetzten Elektrotauchlackfilme sind alle üblichen ATL- oder KTL-Systeme geeignet.

Es sind wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10 bis 20 Gew.-%. Dieser besteht aus üblichen Bindemitteln, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, sowie gegebenenfalls Pigmenten und weiteren Additiven. Die ionischen Gruppen können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z. B. $-\text{COOH}$ -Gruppen oder kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z. B. Amino-, Ammonium-, z. B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfonium-Gruppen sein. Bevorzugt sind Bindemittel mit basischen Gruppen. Besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige basische Gruppen. Diese Gruppen können quaternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z. B. einer organischen Monocarbonsäure, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, wie dem Fachmann geläufig, in ionische Gruppen überführt.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbar anionische Gruppen enthaltende anodisch abscheidbare Elektrotauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL) sind in der DE-A-28 24 418 beschrieben. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, Poly(meth)acrylaten, Maleinatölen oder Polybutadienölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von beispielsweise 300–10 000 und einer Säurezahl von 35–300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ und/oder $-\text{PO}_3\text{H}_2$ -Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Lacke können auch übliche Vernetzer enthalten, z. B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Bevorzugt sind jedoch kathodische Elektrotauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer Bindemittel. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzellen z. B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der Basischarze liegt bevorzugt bei 300 bis 10 000. Beispiele für solche Basischarze sind Aminoacrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxid-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basischarze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten.

Beispiele für in kathodischen Tauchlack (KTL)-Bädern eingesetzte Basischarze und Vernetzer, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind in der EP-A-0 82 291, EP-A-234 395, EP-A-227 795, EP-A-178-531, EP-A-333 327, EP-A-310 971, EP-A-456 270, US 3 922 253, EP-A-261-385, EP-A-245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-414 199, EP-A-476-514 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den Basischarzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer kann das Elektrotauchlack (ETL)-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente kommen die üblichen anorganischen und/oder organischen Pigmente in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid. Werden die Überzugsmittel als Korrosionsschutzgrundierung eingesetzt, so

ist es möglich, daß sie Korrosionsschutzpigmente enthalten. Beispiele dafür sind Zinkphosphat, Bleisilikat oder organische Korrosionsinhibitoren. Die Art und Menge der Pigmente richtet sich nach dem Verwendungszweck der Überzugsmittel. Sollen klare Überzüge erhalten werden, so werden keine oder nur transparente Pigmente, wie z. B. mikr. nisiertes Titandioxid oder Siliciumdioxid, eingesetzt. Sollen deckende Überzüge appliziert werden,

so sind bevorzugt farbgebende Pigmente im Elektrotacklackbad enthalten.
Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z. B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-Bädern verwendbare Pastenharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469 497 beschrieben.

Als Additive sind die üblichen Additive für ETL-Überzugsmittel möglich. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Antischaummittel, sowie übliche Lösemittel. Bevorzugte ETL-Überzugsmittel enthalten keine Antikratermittel.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wäßrige Antikratermittelemlusion auf das beschichtete feuchte Substrat appliziert. Dabei scheidet sich eine ausreichende Menge des Antikratermittels auf der Oberfläche des Substrates ab. Überschüssige Emulsion fließt ab und wird unterhalb des Substrates gesammelt. Man vermeidet im allgemeinen, daß die Emulsionen mit dem Elektrotacklackbad in Kontakt kommen. Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise ist es möglich, auch nicht mit dem ETL-Bad verträgliche Substanzen als Antikratermittel einzusetzen und auf unterschiedlichste kraterverursachende Substanzen flexibel zu reagieren.

Die gesammelte überschüssige Menge der Emulsion kann beispielsweise über Filter gereinigt werden. Über geeignete Zusatzaggregate wie z. B. eine Ultrafiltrationsanlage ist es möglich, die Zusammensetzung der Antikratermittelemlusion konstant zu halten. Dazu können gegebenenfalls Wasser, Additive und/oder eine nachzufüllende Menge der Antikratermittel zugesetzt werden. Diese Emulsion kann erneut erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Die o/w-Emulsionen können durch geeignete Verfahren, wie z. B. Ultrafiltration auf Ölphasenkonzentrationen, die über den im erfindungsgemäßen Verfahren üblichen liegen, aufkonzentriert werden.

Bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise werden die Substrate zuerst in üblicher Weise vorbehandelt und dann der Elektrotacklackierung zugeführt. Nach dem Abscheiden des Elektrotacklackfilmes werden die Substrate bevorzugt abgespült und anschließend in feuchtem, nichtvernetztem Zustand durch das Tauchbecken oder durch die Sprühzone bzw. Spülzone mit der o/w-Emulsion geführt und danach gegebenenfalls mit deionisiertem Wasser abgespült. Danach werden die Substrate eingebrannt. Es ist jedoch auch möglich, daß nach einer Ablüftphase weiter naß-in-naß beschichtet wird; z. B. können Füller- oder Decklacksschichten aufgebracht werden.

Die so beschichteten Substrate zeigen eine glatte, störungsfreie Oberfläche. Es sind keine Krater oder Oberflächenstörungen zu erkennen. Die Haftung zu Nachfolgeschichten, z. B. Füller oder Unterbodenschutzmaterialien, ist gut.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nicht-ionischer, wasserunlöslicher, polymerer Mittel, die Oberflächenstörungen entgegenwirken, ist insbesondere zur Nachbehandlung von elektrophoretisch abgeschiedenen Überzügen vor dem Härten geeignet. Diese Arbeitsweise ist jedoch auch übertragbar auf die Nachbehandlung anderer ungehärteter Lackschichten, wie beispielsweise durch Spritzlackieren aufgebraachte Lackschichten. Ein bevorzugtes Beispiel für solche Lackschichten sind ungehärtete Hydrofüllerschichten.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

(Herstellung eines KTL-Klarlackes)

Ein bleifreier Kataphoreseklarlack wurde gemäß EP-0-414 199 A2, Tabelle 3, Bindemittelkombination 2 hergestellt. Der Festkörpergehalt des unpigmentierten KTL-Klarlackes wurde mit deionisiertem Wasser auf 12 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 2

(Herstellung einer KTL-Pigmentpaste)

Zu 223 Teilen des Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55%) werden unter einem schnellaufenden Rührwerk 15 Teile Essigsäure (50%), 30 Teile eines handelsüblichen Netzmittels (50%) und 374 Teile deionisiertes Wasser gegeben.

Dazu werden 5 Teile Ruß, 5 Teile pyrogene Kieselsäure, 25 Teile Dibutylzinnoxidpulver, 38 Teile Bleisilikat und 560 Teile Titandioxid gegeben. Mit ca. 225 Teilen deionisiertem Wasser wird auf ca. 50% Festkörper eingestellt und auf einer Perlmühle vermahlen. Es entsteht eine stabile Pigmentpaste.

Beispiel 3

(Herstellung eines pigmentierten KTL-Bades)

a) 832 Teile des Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 828) werden mit 830 Teilen eines handelsüblichen Polycaprolactonpolyols (Handelsprodukt CAPA 205) und 712 Teilen Diglykoldimethylether gemischt und bei 70 bis 140°C mit ungefähr 0,3% BF₃-Etherat zur Reaktion

gebracht, bis eine Epoxidzahl von 0 erreicht wird. Zu diesem Produkt (Festkörper 70%, 2 Äquivalente Carbonat) werden bei 40 bis 80°C in Gegenwart von 0,3% Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 174 Teilen Toluylendiisocyanat (2 Äquivalente NCO) mit 137 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3% Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) mit einem NCO-Gehalt von ca. 12,8% gegeben. Es wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 umgesetzt und dann mit Diglykoldimethylether auf ca. 70% Festkörper eingestellt.

b) Zu 1759 Teilen eines Biscarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 1001®) werden bei 60 bis 80°C 618 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 348 Teilen Toluylendiisocyanat (80% 2,4-Isomeres; 20% 2,6-Isomeres) mit 274 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3% Benzyltrimethylammoniumhydroxid als Katalysator mit einem Rest-NCO-Gehalt von 12,8% langsam zugegeben unter Katalyse von 0,3% eines nichtionischen Emulgators (Triton B®). Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 fortgesetzt. Das Produkt hat einen Feststoffgehalt von 70%. Zu 860 Teilen Bishexamethylentriamin in 2315 Teilen Methoxypropanol gelöst werden bei einer Temperatur von 20 bis 40°C 622 Teile des Umsetzungsproduktes aus 137 Teilen 2-Ethylhexanol mit 174 Teilen Toluylendiisocyanat unter Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3%) zugegeben (NCO-Gehalt ca. 12,8%) und bis zu einem NCO-Gehalt von ungefähr 0 umgesetzt. Dann werden 4737 Teile des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Teile des Reaktionsproduktes a) (jeweils 70% in Diglykoldimethylether) zugegeben und bei 60 bis 90°C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg KOH/g wird die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wird im Vakuum auf einen Festkörper von ca. 85% abdestilliert und nach Neutralisation mit 30 mmol Ameisensäure/100 g Harz in eine wäßrige Dispersion überführt (Festkörper 40%).

Zu 815,5 Teilen der vorstehend erhaltenen Dispersion werden 4,5 Teile Ameisensäure (50%) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 2 zugesetzt.

Beispiel 4

a) Zu dem kathodischen Tauchlack 1 werden 1,5 Teile einer kraterbildenden Substanz (ASTM-Öl Nr. 1, Fa. Fuchs — Mineralölwerke GmbH, Mannheim) gegeben und über Nacht homogen verteilt. Die kraterbildende Substanz kann zur besseren Einarbeitung vorher mit einer Mischung aus Xylol und Butylglykol verdünnt werden.

b) Zu dem kathodischen Tauchlack 1 werden 1,5 Teile einer kraterbildenden Substanz (Anticorrit 15 N-68, Fa. Fuchs — Mineralölwerke GmbH, Mannheim) gegeben und über Nacht homogen verteilt. Die kraterbildende Substanz kann zur besseren Einarbeitung vorher mit einer Mischung aus Xylol und Butylglykol verdünnt werden.

c) Zu dem kathodischen Tauchlack 3 werden 1,5 Teile einer kraterbildenden Substanz (Anticorrit 15 N-68, Fa. Fuchs — Mineralölwerke GmbH, Mannheim) gegeben und über Nacht homogen verteilt. Die kraterbildende Substanz kann zur besseren Einarbeitung vorher mit einer Mischung aus Xylol und Butylglykol verdünnt werden.

Beispiel 5

Unter Verwendung der in der nachstehenden Tabelle verwendeten KTL-Bäder wurden phosphatierte Stahlbleche kataphoretisch in der angegebenen Trockenfilmschichtdicke beschichtet. Die Einbrennbedingungen betrugen 15 min. bei 180°C Objekttemperatur. Beurteilt wurde die Oberfläche (i. O. = keine Krater, KR = stark verkratert). In allen Fällen war die Haftung von PVC-Materialien auf der Oberfläche gut. Die PVC-Materialien waren übliche Unterbodenschutzmaterialien der Fa. Dr. A. Stankiewicz GmbH, Celle und Teroson GmbH, Heidelberg. Sie wurden in 3 mm Schichtdicke aufgerakelt und 10 min. bei 140°C eingebrannt. Nach 1 Stunde wurde nach Anschneiden die Haftung zwischen KTL-Grundierung und PVC-Schicht geprüft.

Beispiel	KTL-Bad	Schichtdicke	Beurteilung
5a	1	15 µm	i.O.
5b	3	22 µm	i.O.
5c	4a	15 µm	KR
5d	4b	15 µm	KR
5e	4c	22 µm	KR

Beispiel 6

a) 311,6 Teile eines handelsüblichen Polyethylvinylethers (Mw 1000—10 000) wurden mit 150 Teilen einer 10%igen wäßrigen Lösung eines nichtionischen Emulgators auf Basis eines Ethoxy-propoxylierten Sorbitanes der Linol- und Phthalsäure unter Rühren versetzt. Anschließend wurde mit deionisiertem Wasser ein Festkörper von 1 Gew.-% eingestellt. Ausgehend von dieser Emulsion wurden durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser weitere Emulsionen mit einem Festkörper von 0,5 Gew.-% und 0,1 Gew.-% hergestellt.

b) 100 Teile des Polyethylvinylethers aus 6a) wurden mit 182 Teilen eines Pastenharzes nach EP-A-0 469 497

A1 Beispiel 1 (55%) und 15 Teilen Essigsäure (50%) versetzt und danach unter Rühren und Zugabe von deionisiertem Wasser eine 1gew.-%ige Emulsion erstellt. Ausgehend von dieser Emulsion wurden durch Verdünnen mit Wasser weitere Emulsionen mit einem Festkörper von 0,5 Gew.-% und 0,1 Gew.-% hergestellt.

c) 118,5 Teile des Polyethylvinylethers aus 6a) wurden mit 21,6 Teilen eines Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55%) und 1,2 Teilen Essigsäure (50%) versetzt und danach unter Rühren und Zugabe von deionisiertem Wasser eine 1gew.-%ige Emulsion erstellt. Ausgehend von dieser Emulsion wurden durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser weitere Emulsionen mit einem Festkörper von 0,5 Gew.-% und 0,1 Gew.-% hergestellt.

d) 150 Teile des Polyethylvinylethers aus 6a) wurden mit 27,2 Teilen eines Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55%) und 1,5 Teilen Essigsäure (50%), sowie 82,5 Teilen des nichtionischen Emulgators aus 6a) versetzt und danach unter Rühren und Zugabe von deionisiertem Wasser eine 1gew.-%ige Emulsion erstellt. Ausgehend von dieser Emulsion wurden durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser weitere Emulsionen mit einem Festkörper von 0,5 Gew.-% und 0,1 Gew.-% hergestellt.

e) 150 Teile des Polyethylvinylethers aus 6a) wurden mit 27,2 Teilen eines Pastenharzes nach EP-A-0 460 497 A1 Beispiel 1 (55%) und 82,5 Teilen des nichtionischen Emulgators aus 6a) versetzt und danach unter Rühren und Zugabe von deionisiertem Wasser eine 1gew.-%ige Emulsion erstellt. Ausgehend von dieser Emulsion wurden durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser weitere Emulsionen mit einem Festkörper von 0,5 Gew.-% und 0,1 Gew.-% hergestellt.

f) 100 Teile eines handelsüblichen fluorhaltigen Copolymerisats (EFKA®777), das durch Destillation von Lösemitteln befreit war, wurden mit 50 Teilen einer 10%igen wäßrigen Lösung des nichtionischen Emulgators aus 6a) unter Rühren versetzt. Anschließend wurde mit deionisiertem Wasser ein Festkörper von 1 Gew.-% eingestellt. Ausgehend von dieser Emulsion wurden durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser weitere Emulsionen mit einem Festkörper von 0,5 Gew.-%, 0,1 Gew.-% und 0,05 Gew.-% hergestellt.

g) 100 Teile des fluorhaltigen Copolymerisats aus 6f) wurden mit 182 Teilen eines Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55%) und 15 Teilen Essigsäure (50%) versetzt und danach unter Rühren und Zugabe von deionisiertem Wasser eine 1gew.-%ige Emulsion erstellt.

Es wurde analog Beispiel 5 unter Verwendung der KTL-Bäder 4a bis 4c (vgl. nachstehende Tabelle) gearbeitet, wobei die kataphoretisch beschichteten Bleche vor dem Einbrennen mit den in Beispiel 6 erstellten Emulsionen (vgl. nachstehende Tabelle) bei Raumtemperatur behandelt wurden.

Die Tabelle gibt für die Beispiele 7a bis 7l die verwendeten Konzentrationen der Emulsionen gemäß Beispiel 6 und die jeweilige Eintauchdauer an. Die in den Beispielen 7g bis 7l mit "spülen" gekennzeichneten Versuche bedeuten, daß anstelle des Eintauchens in die Emulsion das kataphoretisch beschichtete Blech 5 sec. vollflächig mit der Emulsion gespült wurde. Bewertet wurde analog Beispiel 5.

Die nach den Beispielen 5b, 5e und 7g bis 7l erhaltenen grundierten Bleche wurden mit handelsüblichem Füller in 35 µm Trockenschichtdicke überlackiert und 15 min. bei 165°C Objekttemperatur eingebracht. Anschließend wurde ein handelsüblicher Einschichtdecklack in einer Trockenfilmschichtdicke von 40 µm durch Spritzen appliziert und 30 min. bei 130°C Objekttemperatur eingebrannt.

Die erhaltenen, mit Mehrschichtlackierung versehenen Prüfbleche wiesen gute Korrosionsschutzwerte und eine gute Steinschlagfestigkeit auf. Dabei ergaben sich keine signifikanten Unterschiede.

Beispiel 8 (Vergleich)

Es wurde analog Beispiel 7h gearbeitet unter Verwendung von Zubereitungen, welche sich von den Emulsionen 6b darin unterscheiden, daß sie frei vom dort beschriebenen Polyethylvinylether waren. In allen Fällen waren die Oberflächen stark verkratert.

Beispiel	Bad	Emulsion	Konz.	Zeit	Ergebnis	Konz.	Zeit	Ergebnis	Konz.	Zeit	Ergebnis	Konz.	Zeit	Ergebnis
7a	4a	6a	1,0	15	I.O.	0,5	15	I.O.	0,1	15	KR			
			1,0	30	SH	0,5	30	I.O.	0,1	30	KR			
			1,0	45	SH	0,5	45	SH	0,1	45	KR			
			1,0	60	SH	0,5	60	SH	0,1	60	KR			
			1,0	120	SH	0,5	120	SH	0,1	120	KR			
7b	4a	6f	1,0	15	SH	0,5	15	I.O.	0,1	15	KR	0,05	15	KR
			1,0	30	SH	0,5	30	SH	0,1	30	KR	0,05	30	KR
			1,0	45	SH	0,5	45	SH	0,1	45	I.O.	0,05	45	KR
			1,0	60	SH	0,5	60	SH	0,1	60	I.O.	0,05	60	KR
			1,0	120	SH	0,5	120	SH	0,1	120	SH	0,05	120	KR
			1,0	300	SH	0,5	300	SH	0,1	300	SH	0,05	300	KR
7c	4b	6g	1,0	15	I.O.									
			1,0	30	I.O.									
			1,0	45	SH									
			1,0	60	SH									
			1,0	120	SH									
			1,0	300	SH									
7d	4b	6c	1,0	15	KR	0,5	15	KR						
			1,0	30	I.O.	0,5	30	KR						
			1,0	45	SH	0,5	45	KR						
			1,0	60	SH	0,5	60	KR						
			1,0	120	SH	0,5	120	KR						
			1,0	300	SH	0,5	300	KR						
7e	4b	6d	1,0	15	I.O.	0,5	15	I.O.	0,1	15	KR			
			1,0	30	I.O.	0,5	30	I.O.	0,1	30	KR			
			1,0	45	I.O.	0,5	45	I.O.	0,1	45	wK			
			1,0	60	I.O.	0,5	60	I.O.	0,1	60	wK			
			1,0	120	SH	0,5	120	I.O.	0,1	120	I.O.			
			1,0	300	SH	0,5	300	I.O.	0,1	300	I.O.			
7f	4b	6b	1,0	15	KR									
			1,0	30	KR									
			1,0	45	I.O.									
			1,0	60	I.O.									
			1,0	120	I.O.									
			1,0	300	SH									

ionischen Gruppen sind, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Öl-in-Wasser-Emulsion verwendet, die 0,01 bis 5 Gew.-% Ölphase enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung durch das Tauchen des mit dem Überzug versehenen Substrats in die Öl-in-Wasser-Emulsion durchführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung durch Besprühen oder Bespülen des Überzugs mit der Öl-in-Wasser-Emulsion durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tauchzeit und die Konzentration der Öl-in-Wasser-Emulsion so steuert, daß an der Oberfläche des Überzugs 0,05 bis 5 g/m² des Oberflächenstörungen entgegenwirkenden Mittels absorbiert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration und Menge der Sprüh- bzw. Spülemulsion so steuert, daß an den Oberflächen des Überzugs 0,05 bis 5 g/m² des Oberflächenstörungen entgegenwirkenden Mittels adsorbiert werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug vor der Behandlung gespült wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug nach der Behandlung und vor dem Härten, gegebenenfalls nach kurzem Ablüften, naß-in-naß mit einer oder mehreren weiteren Überzugsschichten versehen und anschließend gemeinsam mit diesen eingebrannt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Oberflächenstörungen entgegenwirkendes Mittel ein polymeres Antikratermittel mit einem Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) von 500 bis 100 000 eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Oberflächenstörungen entgegenwirkendes Mittel ein oder mehrere Antikratermittel auf der Basis von Polyalkylvinylethern, (Meth)acrylpolymeren oder Copolymeren, fluorhaltigen Copolymeren, sowie Polyestern mit beta-Hydroxyalkylestergruppen im Molekül verwendet werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Öl-in-Wasser-Emulsion unter Verwendung eines oder mehrerer Emulgatoren hergestellt wurde.

13. Verwendung von einem oder mehreren wasserunlöslichen, polymeren, nicht-ionischen, Oberflächenstörungen entgegenwirkenden Mitteln, in der Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen, zur Nachbehandlung von elektrophoretisch abgeschiedenen Überzügen, außerhalb von Elektrotauchlack-Bädern, vor dem Einbrennen.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Oberflächenstörungen entgegenwirkende Mittel aus einem oder mehreren wasserunlöslichen, polymeren Antikratermitteln besteht, die im wesentlichen frei von ionischen Gruppen sind.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Antikratermittel auf einem oder mehreren Polyalkylvinylethern, (Meth)acrylpolymeren oder Copolymeren, fluorhaltigen Copolymeren und Polyestern mit beta-Hydroxyalkylestergruppen im Molekül, basieren.